

[別紙 2]

論文審査の結果の要旨

申請者氏名 松木 順子

バイオエタノールは、温室効果ガス発生の抑制に貢献することが期待されているガソリン代替燃料である。稲わらをはじめとしたリグノセルロース系バイオマスは、食糧との競合を回避できるバイオエタノール原料として注目されている。稲わらの茎葉には、澱粉をはじめとする易分解性糖質を蓄積することが知られている。澱粉はセルロースとともに重要なグルコース供給源であるが、これまでに澱粉と繊維質の両方を含むバイオマス原料の変換特性は十分に検討されていない。このような中、易分解性糖質を含む稲わらをバイオエタノール原料として使用する場合の繊維質への前処理技術として、RT-CaCCO 法 (Calcium capturing by carbonation at room temperature) が開発された。本工程では、稲わらの粉碎物に水酸化カルシウムを常温で作用させることで、加熱操作、固液分離を行うことなく単糖を回収することができる。しかし、RT-CaCCO 法は繊維質からの糖質回収を主眼において開発されたため、ホールクロップのような澱粉含量の高い原料からの糖の回収は検討されていない。本研究は、稲わらに含まれる澱粉の性質を明らかにし、RT-CaCCO 法の工程が澱粉の酵素糖化に及ぼす影響を解析し、澱粉と繊維質が共存する稲わらからグルコースを効率的に回収するための RT-CaCCO 法の改良を行うことを目的として行われたものである。

序章で背景を述べた後、第 1 章では、稲わらの稈部に含まれる澱粉の単離、構造解析を行い、糊化特性を明らかにしている。稈部澱粉の粒子サイズ、アミロース含量、アミロペクチン鎖長分布などの構造特性は、供試品種毎に異なっており、構造特性の差が糊化特性、酵素感受性を特徴づけていることを示した。稈部澱粉の特性として、胚乳澱粉と比較して平均粒径は大きく、結晶型は胚乳澱粉と同様に A 型で、ConA 法によるアミロース含量は胚乳澱粉では 19~20%であったのに対し、稈部澱粉では 20~25%と高い値を示した。示差走査熱量測定 (DSC) では、糊化開始温度は胚乳澱粉で 54~62°Cであったのに対して稈部澱粉では 60~66°Cと高い値が得られた。このように各単離澱粉間の特性には幅があり、胚乳澱粉とは異なるものの、澱粉としての基本的性質からかけ離れた特性を示すものは存在しないことが確認できた。

第 2 章では、RT-CaCCO 法で用いられる水酸化カルシウム前処理が、澱粉結晶構造に及ぼす影響を明らかにし、モデルとして用いたコシヒカリ胚乳澱粉では、水酸化カルシウム 10%で室温処理し、50°Cに加温した後に二酸化炭素中和することで、効率よく糖化が促進されることを見いだした。また、DSC 糊化エンタルピーの減少から、水酸化カルシウムのアルカリの効果によって水素結合が切断され、結晶構造が不安定化するが、一方で、カルシウムイオンの架橋効果により結晶構造が安定化するという現象も見られた。水酸化カルシウム濃度が 10%までは処理後の X 線結晶回折の測定で水酸化カルシウムの結晶由来のピーク

が検出されないのに対し、中和後には 5%でも炭酸カルシウムの結晶由来のピークが検出されることから、水酸化カルシウムは澱粉との相互作用により結晶でない形態になっているが、中和によって炭酸カルシウムとして析出することを示した。同様のことを、FT-IR 測定の結果からも示した。また、結合の種類までは特定できなかったものの、X 線光電子分光分析 (XPS) により、カルシウムが澱粉と結合していることを示すことができた。このように、カルシウムが澱粉と結合するため、水溶液としては過飽和である水酸化カルシウム濃度 10%が必要であることを示した。また、炭酸カルシウムには糊化促進作用がないため、温度処理は中和前に行う必要があることを示した。

以上の結果を踏まえ、第 3 章では、成熟期の籾を含む稲地上部全体 (ホールクロップ) を対象として、効率的なグルコース回収のための RT-CaCCO 法の前処理条件の絞り込みを行った。澱粉含量の高い稲ホールクロップからの効率的な単糖回収のためには、水酸化カルシウム濃度の調整に加えて液化型のアミラーゼの添加が重要であることを示した。繊維質と澱粉が共存している場合、繊維質の成分により澱粉の糊化温度が上昇すること、また、澱粉が十分に糊化されるためには、単離澱粉への水酸化カルシウム処理から見いだされた条件よりも多くの水酸化カルシウムで処理する必要があることを確認した。本研究で用いた澱粉含量 26%のホールクロップの場合、水酸化カルシウム濃度 30%で室温処理した後にさらに 50°Cで処理して澱粉の糊化を促進した後に二酸化炭素で中和し、標準の酵素製剤に液化型アミラーゼを補填することで、最大の糖化効率が得られることを示した。

以上、本研究は、稲わらに含まれる澱粉の性質を明らかにし、RT-CaCCO 法の工程が澱粉の酵素糖化に及ぼす影響を解析し、澱粉と繊維質が共存するホールクロップからグルコースを効率的に回収するための RT-CaCCO 法の改良条件を示したものであり、学術上、応用上貢献するところが少なくない。よって、審査委員一同は本論文が博士 (農学) の論文として価値あるものと認めた。